

УДК 669.15–194.591:539.2:621.77.016.2

DOI 10.17073/1997-308X-2015-2-38-43

Тонкое строение межфазных границ в твердых сплавах системы карбид хрома – титан

© 2015 г. **А.В. Крохалев, В.О. Харламов, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак, Б.А. Гринберг**

Волгоградский государственный технический университет (ВолГТУ)

Институт физики металлов (ИФМ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 27.03.14 г., доработана 07.05.14 г., подписана в печать 16.05.14 г.

Крохалев А.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология материалов» ВолГТУ (400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28). E-mail: kroch@vstu.ru.

Харламов В.О. – канд. техн. наук, вед. инженер Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» ВолГТУ. E-mail: harlamov_vo@mail.ru.

Кузьмин С.В. – докт. техн. наук, проф., декан факультета технологии конструкционных материалов ВолГТУ. E-mail: weld@vstu.ru.

Лысак В.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., зав. кафедрой «Оборудование и технология сварочного производства», ректор ВолГТУ. E-mail: lysak@vstu.ru.

Гринберг Б.А. – докт. физ.-мат. наук, проф., гл. науч. сотр., научный руководитель отдела физики деформации, лаборатории прочности ИФМ УрО РАН (620090, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). Тел.: (343) 378-35-72. E-mail: bella@imp.uran.ru.

Исследована структура межфазных границ в твердых сплавах, полученных прессованием взрывом смесей порошков карбида хрома (Cr_3C_2) и титана. С использованием методов электронной микроскопии установлено, что подобные границы имеют толщину порядка 100 нм, на протяжении которой наблюдается плавное изменение содержаний хрома и титана при практически постоянной концентрации углерода. Структура границ по толщине неоднородна: между двумя кристаллическими прослойками выявлен слой толщиной 5–7 нм, имеющий аморфное строение. Показано, что обнаруженные слои являются слоями специфических «граничных фаз», не соответствующих ни одной из фаз равновесной диаграммы состояния Cr–C–Ti.

Ключевые слова: карбид хрома, титан, твердый сплав, взрывное прессование порошков, консолидация порошкового материала, межфазные поверхности, граничная фаза.

The structure of interphase boundaries in hard alloys fabricated by explosive compacting of the powder mixture of chromium carbide (Cr_3C_2) and titanium is investigated. It is established by electron microscopy that these boundaries have a thickness of the order of 100 nm, along which, a smooth variation in the chromium and titanium content with the almost constant carbon content is observed. The structure of boundaries is nonuniform over the thickness: a layer 5–7 nm thick with an amorphous structure is detected between two crystalline interlayers. It is shown that these layers are the layers of specific «boundary phases» matching none phases of the equilibrium phase diagram of the Cr–C–Ti system.

Keywords: chromium carbide, titanium, hard alloy, explosive compacting of powders, consolidation of the powder material, interphase surfaces, boundary phase.

Введение

Использование взрывного компактирования порошков обеспечивает значительные скорости пластической деформации обрабатываемых материалов, высокие давления и чрезвычайно малую ($\sim 10^{-6}$ с) длительность образования соединения между ними [1, 2], что позволяет без спекания получать твердые сплавы из порошковых компонентов, таких как карбид хрома и титан [3], соединение которых традиционными способами невозможно [4].

Согласно существующим представлениям формирование подобного соединения протекает пол-

ностью в твердой фазе (без расплавления) по механизму трехстадийной топохимической реакции [2]. В результате формируется прочная поверхность соединения — граница, обеспечивающая (применительно к случаю соединения разнородных материалов) механическую целостность композиции, несмотря на скачкообразное изменение химического состава при переходе от одного ее элемента к другому [5]. С точки зрения соответствия кристаллического строения фаз по обе стороны от этой границы она может быть когерентной,

полукогерентной или некогерентной. Толщина подобной границы как поверхности, разделяющей решетки контактирующих фаз, должна быть признана бесконечно малой, если не принимать во внимание локальных искажений, связанных с упругими напряжениями в непосредственной близости от нее.

Следует, однако, отметить, что в последние годы в связи с интенсивным развитием прецизионных методов исследования материалов, и прежде всего просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения, высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновского микроанализа, появилась возможность более глубокого (вплоть до визуализации отдельных рядов атомов) изучения границ, что делает актуальным если не пересмотр, то по крайней мере существенное переосмысление классических представлений об их атомном строении.

Использование перечисленных методов для выявления тонкой структуры большеугловых границ зерен в однофазных поликристаллических материалах показало, что они имеют достаточно большую толщину (несколько десятков ангстрем) и отличаются по своему строению от кристаллов, лежащих по обе стороны от границы [6]. В этом смысле можно говорить о так называемой зернограничной фазе [7] как о некотором новом, принципиально отличном от известных, состоянии вещества [8].

Атомная структура зернограничной фазы является дискуссионной. Анализ существующих точек зрения [9] позволяет заключить, что можно ожидать как полностью или частично неупорядоченного (газоподобного или квазжидкого, аморфного) ее строения [10–12], так и полностью упорядоченного (кристаллического) [13]. Некоторые авторы полагают, что в одном и том же материале можно наблюдать границы раздела, имеющие как упорядоченные, так и неупорядоченные участки [14].

Данных, касающихся межфазных границ, сформированных в композиционных материалах при взрывной обработке, в литературе крайне мало. Однако они свидетельствуют, что с позиции описания атомного строения границ принципы, сформированные при изучении материалов, по-

лученных другими методами, скорее всего сохраняют свою актуальность.

Так, например, при исследовании поверхности соединения титан—сталь, полученного сваркой взрывом, была обнаружена прослойка толщиной менее 200 нм, имеющая строение, близкое к аморфному, и химический состав, ат. %: 80–56 Ti и 20–44 Fe [15]. Подобный факт указывает на то, что зернограничная фаза может иметь не только свое собственное кристаллическое строение, но и свой собственный химический состав — промежуточный по сравнению с составом фаз, образующих межфазную границу.

Целью настоящей работы было исследование химического состава и тонкого строения межфазных границ в твердых сплавах, полученных взрывным компактированием смесей порошков карбида с металлической связкой.

Методика исследования

В качестве объекта исследования использовался твердый сплав карбида хрома (Cr_3C_2) с титаном (рис. 1), изготовленный взрывным компактированием исходной смеси порошков без спекания. Режим прессования обеспечивал образование прочной связи между компонентами смеси при отсутствии объемного химического взаимодействия между ними [3].

Для более детального рассмотрения вариантов возможного микрохимического взаимодействия на границах исходных фаз с использованием программного комплекса Thermo-Calc 5 был построен политермический разрез тройной системы Cr—C—Ti, соответствующий квазибинарной системе Cr_3C_2 —Ti [4].

Для проведения исследований фактического распределения элементов и строения границ использовали просвечивающий электронный микроскоп Теснаи G2 20F (ускоряющее напряжение до 200 кВ, разрешение 0,19 нм) и электронный микроскоп высокого разрешения Titan 80-300 (ускоряющее напряжение до 300 кВ, разрешение 0,14 нм). Подготовку образцов осуществляли на многофункциональном растровом электронном микроскопе Quanta 3D FEG с интегрированной системой фокусированного ионного пучка (ширина среза 20–100 нм) по методике [16], которая

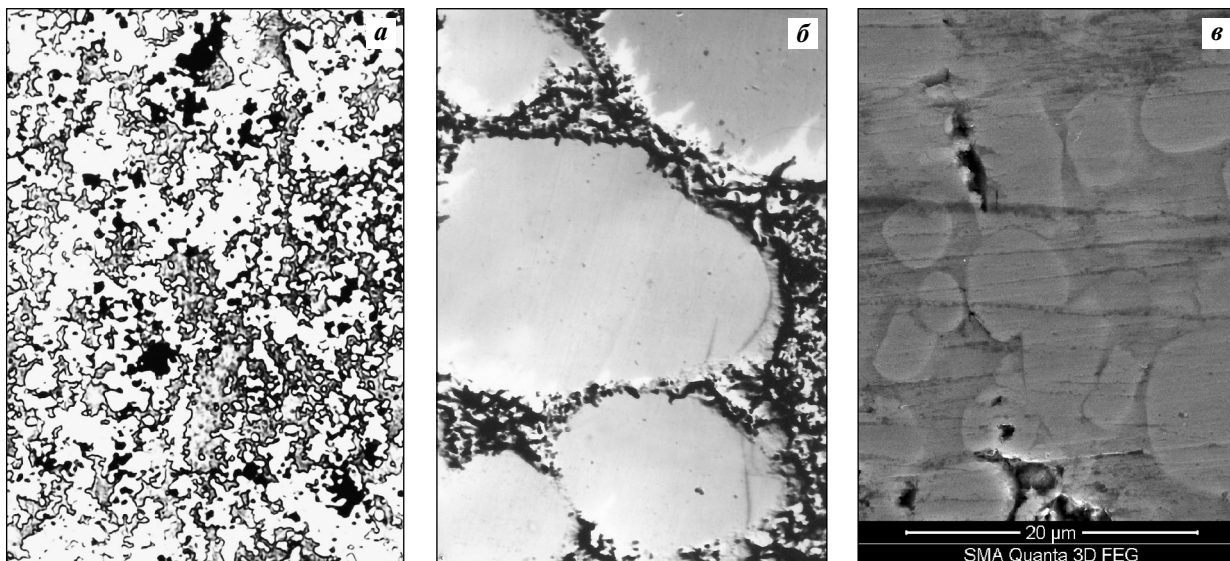


Рис. 1. Структура твердых сплавов системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{—Ti}$, полученных взрывом

a — оптическая микроскопия (Carl Zeiss Axiovert, $\times 200$); *б* — угольная реплика (ПЭМ, Tesla BS 540, $\times 5000$); *в* — шлиф без травления (ПЭМ, Quanta 3D FEG)

включала в себя создание тонкого поперечного сечения образца в зоне границы, извлечение из него фольги с последующим ее утонением ионным пучком до толщины 100—150 нм.

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ построенного методами компьютерного термодинамического моделирования политермического разреза тройной системы Cr—C—Ti , соответствующего квазибинарной системе $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{—Ti}$ (рис. 2), показал, что каких-либо тройных фаз в ней не образуется, а в исследуемом интервале концентраций не наблюдалось и химического взаимодействия Ti и Cr с формированием фаз Лавеса (σ -фаз). Строение разреза позволяет предположить, что взаимодействие исходных компонентов порошковой смеси в принципе может приводить к формированию на поверхности раздела между Cr_3C_2 и Ti чередующихся слоев стабильных фаз Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 и TiC и, соответственно, ступенчатому изменению концентраций углерода, хрома и титана по толщине границы.

Исследование структуры фактически полученного твердого сплава показало, что граница соединения карбида хрома с титаном действительно представляет собой хорошо различимую прослойку толщиной от 80 до 100 нм (рис. 3, *a*).

Однако анализ распределения химических элементов сплава по ее толщине, полученного с применением методов рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDS) в режиме трансмиссионного сканирования (рис. 3, *б*), позволяет сделать вывод, что характерной особенностью этой прослойки является плавное и непрерывное изменение ее химического состава — от максимально возможного содержания одного металла

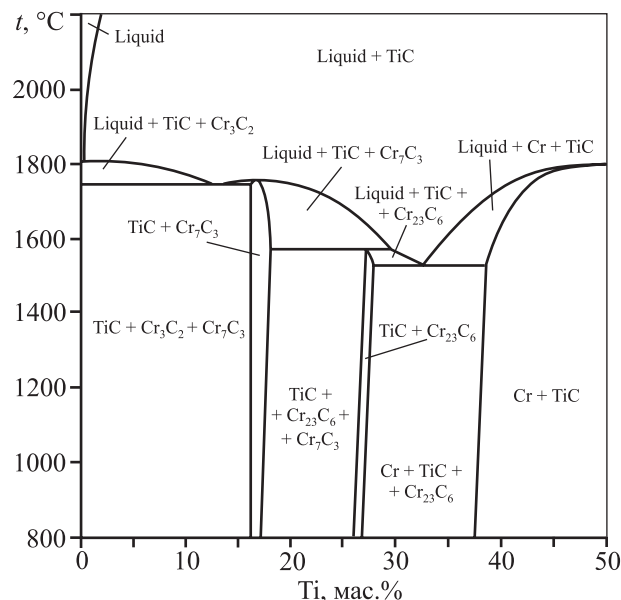


Рис. 2. Квазибинарное сечение $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{—Ti}$ системы Cr—C—Ti

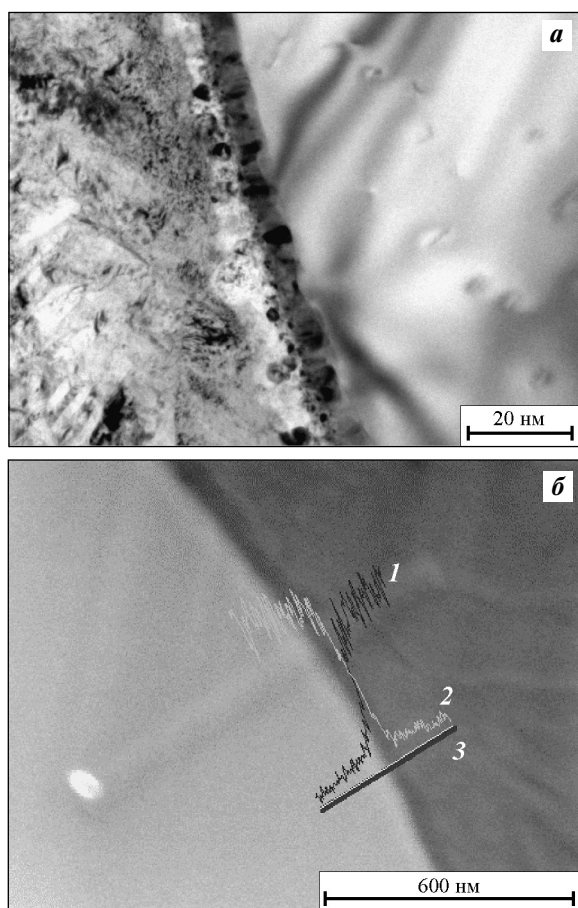


Рис. 3. Строение (а) и химический состав (б) межфазных границ в твердом сплаве $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$ (фольга, ПЭМ, Теснаи G2 20F)

1 и 2 – содержание Ti и Cr соответственно
3 – линия сканирования состава

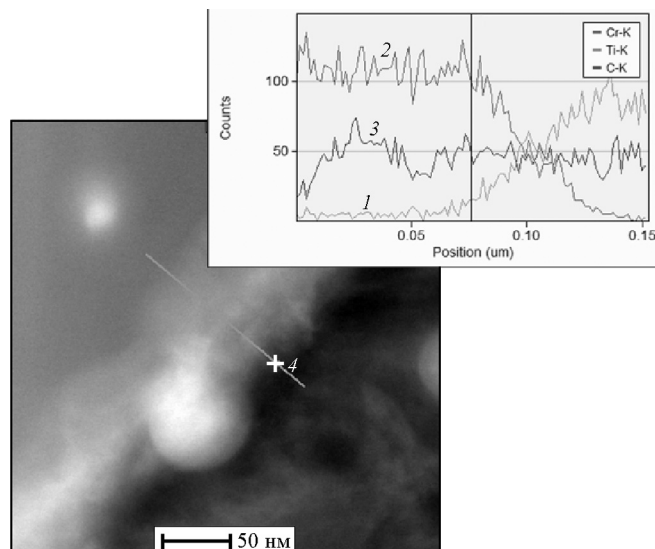


Рис. 4. Распределение элементов между фазами (фольга, ПЭМ, Titan 80-300)

1, 2, 3 – содержание Ti, Cr и C соответственно
4 – линия сканирования состава

до максимально возможного содержания другого. При этом концентрация углерода по всему сечению прослойки остается практически неизменной (рис. 4).

Обнаруженные закономерности не вписываются в изложенные выше классические представления о возможном характере межфазного взаимодействия между карбидом хрома и титаном. Поэтому мы, как и авторы работ [7–14], предлагаем видеть в выявленной прослойке специфическое структурное образование. Однако использовать термин «зернограничная фаза», как нам кажется, в данном случае не представляется возможным вследствие некоторых важных особенностей данного образования, обусловленных тем, что исследуемые границы, в отличие от обычных границ зерна, разделяют разные фазы.

Внимательное рассмотрение тонкого строения обнаруженных прослоек (см. рис. 3) показывает, что по их толщине хорошо различимы по крайней мере 2 зоны, отличающиеся как друг от друга, так и от основных фаз сплава по электронно-оптической плотности и фрагментированности субмикроструктуры.

Применение методов просвечивающей микроскопии высокого разрешения позволило устано-

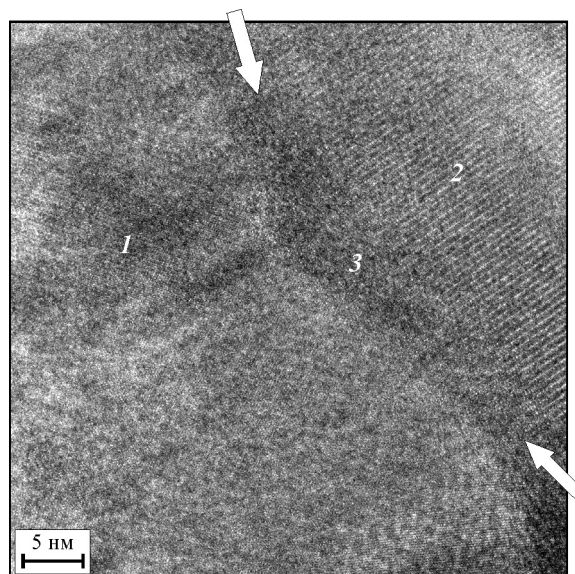


Рис. 5. Атомное строение граничной фазы в твердых сплавах системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$ (фольга, ПЭМ, Titan 80-300)

1, 2 – зоны граничной фазы с кристаллическим строением и преобладанием в составе Ti и Cr соответственно
3 – зона с аморфным строением

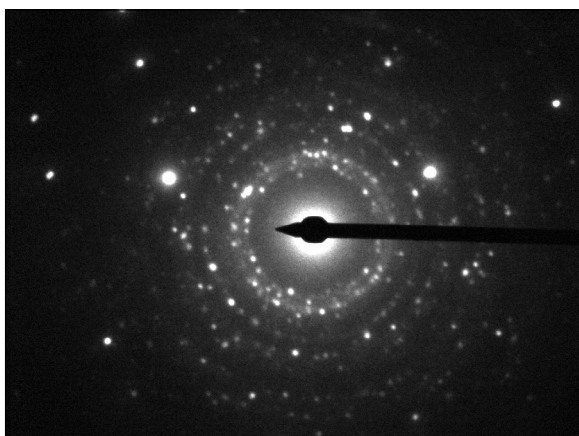


Рис. 6. Электронограмма зоны соединения карбидной и металлической фаз в твердых сплавах системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{—Ti}$ (фольга, ПЭМ, Tecnai G2 20F)

вить, что между описанными зонами, в свою очередь, располагается тонкая (толщиной $\sim 5\div 7$ нм) прослойка, которая имеет атомное строение, близкое к аморфному (рис. 5).

В пользу изложенных представлений о строении границ раздела между карбидной и металлической фазами в материалах, полученных взрывом, говорит общий вид электронной дифрактограммы, снятой с участка фольги, соответствующего такой границе в твердом сплаве системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{—Ti}$ (рис. 6).

Дифракционная картина в этом случае содержит:

- мощные кристаллические рефлексы, связанные, по-видимому, с крупными кристаллитами карбидной фазы;
- дебаевские кольца, состоящие из ряда слабых рефлексов и свидетельствующие о поликристаллическом состоянии металлической матрицы и, возможно, зон граничной фазы, имеющих кристаллическое строение;
- диффузное кольцо, характерное для аморфного состояния вещества в средней части прослоек граничной фазы.

Выводы

1. Межфазные границы в композитах, полученных взрывным компактированием порошков на режимах, позволяющих добиться прочной связи между компонентами материалов при отсутствии химического взаимодействия между ними,

имеют конечную толщину порядка 100 нм, на протяжении которой состав сплава плавно изменяется от состава одного из его компонентов до состава второго.

2. Кристаллическое строение межфазных границ является сложным: вдоль границ обнаруживаются 2 достаточно толстые кристаллические прослойки, суммарная толщина которых практически равна общей ширине границы; между ними располагается тонкая (до 5—7 нм) прослойка, имеющая аморфное строение.

3. Учитывая неоднородность химического состава и кристаллического строения, обнаруживаемую на границах раздела между компонентами композиционных материалов, говорить о «граничной фазе» вдоль межфазных границ (в отличие от границ зерен в однофазных сплавах) методически неверно. В данном случае должна рассматриваться устойчивая совокупность нескольких граничных фаз, состав и строение которых зависят, по-видимому, и от химического состава, и от кристаллографической ориентировки зерен каждой из фаз, располагающихся по обе стороны от межфазной границы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 14-29-00158.

Литература

1. Pruemmer R.A., Bhat T.B., Kumar K.S., Hokamoto K. Explosive Compaction of Powders and Composites. Enfield, NH: Sci. Publ., 2006.
2. Лысак В.И., Кузьмин С.В. Сварка взрывом М.: Машиностроение, 2005.
3. Крохалев А.В., Харламов В.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И. Закономерности формирования твердых сплавов из смесей порошков карбида хрома с титаном с использованием энергии взрыва // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия. 2012. № 1. С. 32—37.
4. Крохалев А.В., Харламов В.О., Авдеюк О.А. и др. Компьютерное термодинамическое моделирование фазового состава твердых сплавов на основе карбида хрома // Изв. ВолгГТУ. 2013. Т. 16, № 8 (111). С. 24—26.
5. Поверхности раздела в металлических композитах / Под ред. А. Меткалфа. Пер. с англ. М.: Мир, 1978.
6. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005.

7. Шабашов В.А., Овчинников В.В., Мулюков Р.Р. и др. Об обнаружении «зернограничной фазы» в субмикроструктурном железе мессбауэровским методом // Физика металлов и металловедение. 1998. Т. 85, № 3. С. 100—112.
8. Haubold T., Birringer R., Lengeler B., Gleiter H. EXAFS studies of nanocrystalline materials exhibiting a new solid state structure // Phys. Lett. A. 1989. Vol. 135, № 8-9. P. 461—466.
9. Штанский Д.В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях // Рос. хим. журнал (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI, № 5. С. 81—89.
10. Murty B.S., Datta M.K., Pabi S.K. Structure and thermal stability of nanocrystalline materials // Sadhana. 2003. Vol. 28. Pt. 1-2. February/April. P. 23—45.
11. Keblinski P., Phillpot S. R., Wolf D., Gleiter H. On the thermodynamic stability of amorphous intergranular films in covalent materials // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. Vol. 80. P. 717—732.
12. Veprek S., Reiprich S.A. A concept for the design of novel superhard coatings // Thin Solid Films. 1995. Vol. 268. P. 64—71.
13. Шевченко В.Я., Хасанов О.Л., Юрьев Г.С., Похолков Ю.П. Наблюдение особенностей структуры ультрадисперсного состояния диоксида циркония методом дифракции синхротронного излучения // ДАН. 2001. Т. 377. № 6. С. 797—799.
14. Shtansky D.V., Levashov E.A., Sheveiko A.N., Moore J.J. Synthesis and Characterization of Ti—Si—C—N Films // Metall. Mater. Trans. 1999. Vol. 30A, № 9. P. 2439—2447.
15. Song J., Kostka A., Veehmayer M., Raabe D. Hierarchical microstructure of explosive joints: Example of titanium to steel cladding // Mater. Sci. Eng. A. 2011. Vol. 528(6). P. 2641—2647.
16. Ушанова Э.А., Нестерова Е.В., Петров С.Н. и др. Разработка технологии подготовки образцов для электронно-микроскопических исследований нанокристаллических зон сцепления в разнородных соединениях на основе методов ионной полировки // Вопросы материаловедения. 2011. № 1(65). С. 110—117.